

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007461

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

Int.Cl.

C04B 35/49  
H01L 41/187

(71)Application number : 08-161592

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(72)Date of filing : 21.06.1996

(72)Inventor : OGISO KOJI  
SAITO MASAHIRO

## PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

## Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric porcelain composition having an improved piezoelectric constant by mixing PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO and Mg(OH)<sub>2</sub> and burning the mixture.

SOLUTION: This piezoelectric porcelain composition has the formula  $a\text{PbTiO}_3\text{-}b\text{PbZrO}_3\text{-}c\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}d(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-O}_3$  [(a), (b), (c) and (d) represent each mol% within the following ranges:  $34 \leq (a) \leq 40$ ;  $17 \leq (b) \leq 23$ ;  $(c) \leq 28$ ;  $15 \leq (d) \leq 28$ ;  $(a)+(b)+(c)+(d)=100$ ] and is obtained by wet mixing PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO and Mg(OH)<sub>2</sub>, calcining the resultant mixture to provide a calcined powder, further mixing the calcined powder with a binder, forming the mixture and burning the formed mixture.

## LEGAL STATUS

Date of request for examination]

06.01.2003

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES \*

The Patent Office is not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

IMS

---

im(s)]

im 1] A general formula and  $a\text{PbTiO}_3\text{-}b\text{PbZrO}_3\text{-}c\text{Pb}(\text{Mg}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3\text{-}d\text{Pb}(\text{nickel}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$  Piezo electric  
tal porcelain constituent characterized by being  $34 \leq a \leq 40$ ,  $17 \leq b \leq 23$ ,  $15 \leq c \leq 28$ ,  $15 \leq d \leq 28$  (however, a, b, c,  
d mol%,  $a+b+c+d=100$ ) in the porcelain constituent expressed.

---

translation done.]

## OTICES\*

an Patent Office is not responsible for any  
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.  
\*\*\* shows the word which can not be translated.  
the drawings, any words are not translated.

---

 TAILED DESCRIPTION
 

---

## tailed Description of the Invention]

01]  
ld of the Invention] This invention relates to a piezo electric crystal porcelain constituent, especially a piezo electric  
stal porcelain constituent useful as a charge of actuator lumber using piezo-electricity / electrostriction property.

02]  
scription of the Prior Art] From the former, it is  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  as a piezo electric crystal porcelain constituent.  
3rd component expressed with  $\text{PbM}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$  (however, M is Nb or W and N is Zn, Mg, Co, Mn, or nickel.) to a  
em is added, or what permuted a part of Pb from Ba, Sr, calcium, etc. is used.

03] Moreover, in JP,49-122512,A and JP,62-17065,A, it is  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . In the system, it is indicated about the specific presentation which limited the rate of each principal  
ponent.

04]  
blem(s) to be Solved by the Invention] By the way, it is needed that the thing excellent in the dielectric constant, the  
ction electromechanical coupling coefficient of a path, and the piezoelectric constant of the piezo electric crystal  
celain constituent used as a charge of electrostrictive actuator lumber is desirable, and a piezoelectric constant is  
pecially large especially.

05] However, in the above conventional piezo electric crystal porcelain constituents, it had the trouble that a  
ficiently big piezoelectric constant was not obtained.

06] For example,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  of the disclosure to above-  
mentioned JP,49-122512,A and above-mentioned JP,62-17065,A Also in the specific presentation in a system, the  
zoelectric constant of the piezo electric crystal porcelain obtained was still inadequate compared with the demand of  
ommercial scene.

07] Then, the object of this invention is especially as a charge of electrostrictive actuator lumber to offer the useful  
piezo electric crystal porcelain constituent of a piezoelectric constant.

08]  
eans for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the piezo electric crystal porcelain  
stituent of this invention A general formula and  $\text{aPbTiO}_3\text{-bPbZrO}_3\text{-cPb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-dPb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$   
In the porcelain constituent expressed It is characterized by being  $34 \leq a \leq 40$ ,  $17 \leq b \leq 23$ ,  $15 \leq c \leq 28$ , and  
 $\leq d \leq 28$  (however, a, b, c, and d mol%,  $a+b+c+d=100$ ).

09] Here, having limited to the above-mentioned presentation range is based on the following reasons. Namely,  
 $\text{TiO}_3$  When an amount a is less than [ 34 mol % ], a piezoelectric constant becomes small and is not desirable while  
rie temperature falls. On the other hand, it is  $\text{PbTiO}_3$ . A piezoelectric constant becomes small and is not desirable if  
amount a exceeds 40-mol %.

10] Moreover,  $\text{PbZrO}_3$  A piezoelectric constant becomes small and is not desirable when an amount b is less than  
7 mol % ]. On the other hand, it is  $\text{PbZrO}_3$ . If an amount b exceeds 23-mol %, a piezoelectric constant becomes small  
l is not desirable while Curie temperature falls.

11] Moreover,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  If an amount c exceeds less than [ 15 mol % ] or 28-mol %, neither of  
zoelectric constant becomes small and is desirable.

12] Furthermore,  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  A piezoelectric constant becomes small and is not desirable when an  
ount d is less than [ 15 mol % ]. On the other hand, it is  $\text{Pb}(\text{nickel}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . If an amount d exceeds 28-mol %,  
iezoelectric constant becomes small and is not desirable while Curie temperature falls.

13]

[bodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of the piezo electric crystal porcelain constituent of invention is explained based on an example.

[4] first -- as a start raw material -- PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, and Mg (OH)<sub>2</sub> Powder was prepared. Then, r having carried out weighing capacity so that the porcelain of the presentation which shows these powder in a table ight be obtained, adding water and carrying out wet blending with a ball mill, temporary quenching was carried out 00 degrees C for 2 hours.

[5]

table 1]

aPbTiO <sub>3</sub> - bPbZrO <sub>3</sub> - cPb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> - dPb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>			
a	b	c	d
40.0	20.0	15.0	25.0
38.3	21.7	15.0	25.0
37.0	23.0	15.0	25.0
40.0	20.0	25.0	15.0
38.3	21.7	25.0	15.0
37.0	23.0	25.0	15.0
38.2	17.1	27.9	16.8
36.2	19.1	27.9	16.8
34.2	21.1	27.9	16.8
38.2	17.1	16.8	27.9
36.2	19.1	16.8	27.9
34.2	21.1	16.8	27.9
35.5	24.5	0	40.0
35.0	29.0	9.5	26.5
37.5	25.0	4.0	33.5

[6] Then, the binder was added and corned after carrying out wet grinding of the obtained temporary-quenching ect with a ball mill. It is this granulation powder 1.5 ton/cm<sup>2</sup> After fabricating by the pressure to amx24mmx1.1mm (thickness), it calcinated at 1240 degrees C for 2 hours, and corner guard-like porcelain was ained. Then, both sides of corner guard-like porcelain were wrapped at 0.6mm in thickness, and after being burned making a silver electrode the both sides, two sheets were stuck with adhesives. Subsequently, this was cut to amx3mmx1.2mm (thickness), and the component was obtained. Then, 3kV [/mm ] electric field were impressed to obtained component in the 80-degree C silicone oil, and polarization processing was performed.

[7] Next, it asked for the dielectric constant (epsilon 33), the electromechanical coupling coefficient (Kp), and the zoelectric constant (d31) about the component obtained as mentioned above. In addition, the dielectric constant silon 33) measured electrostatic capacity, and calculated it by count. The electromechanical coupling coefficient o) measured resonance and antiresonant frequency with impedance measuring equipment, and asked for them by nt. The piezoelectric constant (d31) impressed 2kV [/mm ] large electric field, measured the amount of displacement en carrying out uni-morph actuation, and calculated it by count.

[8] The above result is shown in a table 2. In addition, this invention of what attached \* mark in a table 2 is out of ge, and others are all the things of this invention within the limits.

[9]

table 2]

誘電率 ε <sub>33</sub>	電気機械結合係数 K <sub>p</sub> (%)	圧電定数 d <sub>31</sub> (pC/N)
2870	52	312
3763	58	398
2989	66	313
2871	52	320
3437	58	346
2521	61	346
3597	54	384
3314	56	358
2020	52	341
3418	54	341
4393	60	384
2223	57	327
4850	65	269
3740	62	154
4020	60	148

20] As compared with the thing of this invention shown in sample numbers 13, 14, and 15 out of range, the thing of invention within the limits has especially a large piezoelectric constant (d<sub>31</sub>), and it is excellent as shown in a table

21]  
 [Object of the Invention] According to [ so that clearly / in the above explanation ] this invention, it is PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Mg<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>O<sub>3</sub>-Pb(nickel)<sup>1/3</sup>Nb<sup>2/3</sup>O<sub>3</sub>. By having limited the ratio of each component in a system to the specific range, the large piezo electric crystal porcelain constituent of a piezoelectric constant useful as a charge of capacitor is obtained.

---

translation done.]

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7461

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49			C 0 4 B 35/49	R
H 0 1 L 41/187			H 0 1 L 41/18	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-161592

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 6 月21日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 小木曾 晃司

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 斎藤 政浩

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 圧電体磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 圧電アクチュエータ用材料として特に有用な、圧電定数の大きな圧電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 一般式、 $a\text{PbTiO}_3 - b\text{PbZrO}_3 - c\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - d\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  で表わされる磁器組成物において、 $34 \leq a \leq 40$ 、 $17 \leq b \leq 23$ 、 $15 \leq c \leq 28$ 、 $15 \leq d \leq 28$  (但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  及び  $d$  はモル%、 $a + b + c + d = 100$ ) である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式、 $a\text{PbTiO}_3 - b\text{PbZrO}_3 - c\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - d\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  で表わされる磁器組成物において、  
 $3.4 \leq a \leq 4.0$

$1.7 \leq b \leq 2.3$

$1.5 \leq c \leq 2.8$

$1.5 \leq d \leq 2.8$

(但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ はモル%、 $a+b+c+d=100$ )であることを特徴とする、圧電体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電体磁器組成物、特に圧電／電歪特性を利用したアクチュエータ用材料として有用な圧電体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、圧電体磁器組成物としては、 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  系に、 $\text{PbM}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_3$  (但し、 $M$ は $\text{Nb}$ 又は $\text{W}$ であり、 $N$ は $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 又は $\text{Ni}$ である。)で表わされる第3成分を添加したり、 $\text{Pb}$ の一部を $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ などで置換したものなどが用いられている。

【0003】又、特開昭49-122512号公報及び特開昭62-17065号公報には、 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系において、各主成分の割合を限定した特定組成について開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、圧電アクチュエータ用材料として使用する圧電体磁器組成物は、誘電率、径方向電気機械結合係数及び圧電定数に優れたものが好ましく、なかでも圧電定数が大きいことが特に必要とされている。

【0005】しかしながら、上述のような従来の圧電体磁器組成物では、十分大きな圧電定数が得られないという問題点を有していた。

【0006】例えば、上述の特開昭49-122512号公報及び特開昭62-17065号公報に開示の、 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系における特定組成においても、市場の要求に比べて、得られる圧電体磁器の圧電定数は未だ不十分なものであった。

【0007】そこで、本発明の目的は、圧電アクチュエータ用材料として特に有用な、圧電定数の大きな圧電体磁器組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の圧電体磁器組成物は、一般式、 $a\text{PbTiO}_3 - b\text{PbZrO}_3 - c\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - d\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  で表わされる磁器組成物において、 $3.4 \leq a \leq 4.0$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$ 、 $1.5 \leq c \leq 2.8$ 、 $1.5 \leq d \leq 2.8$  (但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ はモル%、 $a+b+c+d=100$ )であることを特徴とする。

【0009】ここで、上記した組成範囲に限定したのは次のような理由による。即ち、 $\text{PbTiO}_3$  量 $a$ が3.4モル%未満の場合には、キュリー温度が低下するとともに圧電定数が小さくなり好ましくない。一方、 $\text{PbTiO}_3$  量 $a$ が4.0モル%を超えると、圧電定数が小さくなり好ましくない。

【0010】又、 $\text{PbZrO}_3$  量 $b$ が1.7モル%未満の場合には、圧電定数が小さくなり好ましくない。一方、 $\text{PbZrO}_3$  量 $b$ が2.3モル%を超えると、キュリー温度が低下するとともに圧電定数が小さくなり好ましくない。

【0011】又、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  量 $c$ が1.5モル%未満又は2.8モル%を超えると、共に圧電定数が小さくなり好ましくない。

【0012】さらに、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  量 $d$ が1.5モル%未満の場合には、圧電定数が小さくなり好ましくない。一方、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  量 $d$ が2.8モル%を超えると、キュリー温度が低下するとともに圧電定数が小さくなり好ましくない。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の圧電体磁器組成物の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。

【0014】まず、出発原料として、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の粉末を用意した。その後、これら粉末を、表1に示す組成の磁器が得られるように秤量し、水を加えてボールミルで湿式混合した後、900℃で2時間仮焼した。

## 【0015】

## 【表1】

試料 番号	aPbTiO <sub>3</sub> - bPbZrO <sub>3</sub> - cPb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> - dPb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	a	b	c	d
1		40.0	20.0	15.0	25.0
2		38.3	21.7	15.0	25.0
3		37.0	23.0	15.0	25.0
4		40.0	20.0	25.0	15.0
5		38.3	21.7	25.0	15.0
6		37.0	23.0	25.0	15.0
7		38.2	17.1	27.9	16.8
8		36.2	19.1	27.9	16.8
9		34.2	21.1	27.9	16.8
10		38.2	17.1	16.8	27.9
11		36.2	19.1	16.8	27.9
12		34.2	21.1	16.8	27.9
*13		35.5	24.5	0	40.0
*14		35.0	29.0	9.5	26.5
*15		37.5	25.0	4.0	33.5

【0016】その後、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉碎した後、バインダを添加して造粒した。この造粒粉を1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で34mm×24mm×1.1mm(厚さ)に成形した後、1240℃で2時間焼成して角板状磁器を得た。その後、角板状磁器の両面を厚さ0.6mmにラッピングし、その両面に銀電極を焼き付けした後、接着剤で2枚貼り合わせた。次いで、これを3.0mm×3mm×1.2mm(厚さ)に切断して素子を得た。その後、得られた素子に、80℃のシリコンオイル中で3kV/mmの電界を印加して分極処理を行なった。

【0017】次に、以上のようにして得られた素子について、誘電率( $\epsilon_{33}$ )、電気機械結合係数(Kp)、圧電定数( $d_{31}$ )を求めた。なお、誘電率( $\epsilon_{33}$ )は、静電容量を測定して計算により求めた。電気機械結合係数(Kp)は、インピーダンス測定器により共振、反共振周波数を測定して計算により求めた。圧電定数( $d_{31}$ )は、2kV/mmの大電界を印加してユニモルフ駆動させたときの変位量を測定して計算により求めた。

【0018】以上の結果を表2に示す。なお表2において\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他はすべて本発明の範囲内のものである。

【0019】

【表2】

試料 番号	誘電率 $\epsilon_{33}$	電気機械結合係数 Kp (%)	圧電定数 $d_{31}$ (pC/N)
1	2870	52	312
2	3763	58	398
3	2989	66	313
4	2871	52	320
5	3437	58	346
6	2521	61	346
7	3597	54	384
8	3314	56	358
9	2020	52	341
10	3418	54	341
11	4393	60	384
12	2223	57	327
*13	4850	65	269
*14	3740	62	154
*15	4020	60	148

【0020】表2に示す通り、本発明の範囲内のものは、試料番号13、14、15に示す本発明の範囲外のものと比較して、特に圧電定数( $d_{31}$ )が大きく、優れている。

【0021】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>系における各成分の比率を特定範囲に限定したことにより、アクチュエータ用材料として有用な、圧電定数の大きい圧電体磁器組成物が得られる。